

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ С ТРОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

II. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОЛИГОЭФИРПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ

С. Г. ГРИГОРЯН, А. М. АРЗУМАНЯН, А. А. БЕРЛИН,
 Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 22 VI 1978

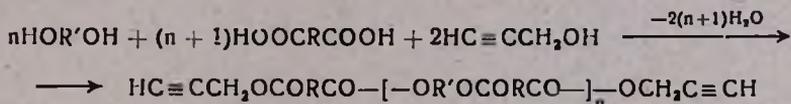
Методом конденсационной теломеризации синтезирован ряд олигоэфиров в присутствии пропаргилового спирта в качестве телогена и изучены их некоторые физико-химические свойства.

Табл. 1, библиографические ссылки 2.

Как известно, использование реакционноспособных олигомеров в производстве полимерных изделий и материалов создает ряд преимуществ. В этом отношении широкое применение нашли олигоэфиракрилаты в производстве стеклопластиков, лакокрасочных материалов, клеев, литевых пластмасс, компаундов [1].

Ранее нами был синтезирован ряд олигомерных сложных эфиров, а именно, олигоэфирпропиолаты [2].

В настоящей работе осуществлен синтез олигоэфирных соединений, содержащих концевые тройные связи с применением в качестве телогена пропаргилового спирта.



Синтез олигомеров осуществлен в присутствии каталитических количеств серной или *n*-толуолсульфокислоты в условиях, обеспечивающих предельный обрыв с минимальной степенью олигомеризации. Образующаяся при этерификации вода удалялась из сферы реакции азеотропной отгонкой с применением бензола. Как показали молекулярно-весовые определения и данные элементного анализа, синтезированные олигоэфиры приближаются к индивидуальным соединениям с $n=1$ (табл.). В ИК спектрах синтезированных олигомеров присутствуют полосы поглоще-

ния, характерные для сложнэфирной группы (1200—1150, 1750—1715 см^{-1}) и терминальной ацетиленовой (3300, 2130 см^{-1}); полосы поглощения гидроксильной группы отсутствуют. Олигомеры растворимы в ароматических и хлорированных углеводородах и кетонах.

Как и следовало ожидать, синтезированные олигоэфирпропаргиловые эфиры полимеризуются значительно труднее олигоэфирпропиолатов. Термическая полимеризация их имеет место лишь при 240—250° с образованием большей частью студнеобразных нерастворимых продуктов. Полное отверждение полученных олигоэфиров наблюдается в присутствии каталитических количеств солей металлов. Так, α,ω -дипропаргил (*бис*-1,4-бутиленгликоль)-*о*-фталат легко полимеризуется с помощью PdCl_2 (1 вес. %; 150—170°) с образованием прозрачного, нерастворимого и неплавкого блока темно-коричневого цвета.

По данным ИК спектров, в отвержденном полимере присутствует полисопряженная система двойных связей (1620 см^{-1}). Спектр ЭПР полимера представляет собой синглет с g фактором, близким к значению для свободного электрона ($g \approx 2,0$), интенсивностью $I = 5,94 \cdot 10^{17}$ спин/г и шириной $\Delta H = 10,75$ Э.

Олигоэфиры были использованы в качестве сшивающих агентов в процессе радикальной полимеризации. Так, смесь винилацетата и α,ω -дипропаргил (*бис*-1,4-бутиленгликоль)-*о*-фталата, взятая в весовом соотношении 5:1, способна к радикальной сополимеризации в присутствии 0,5 % (от веса мономерной смеси) перекиси бензоила. При этом образуется эластичная масса, которая в отличие от обычного поливинилацетата не растворяется в органических растворителях и не размягчается при нагревании. Однако в случае стирола олигоэфиры оказывают ингибирующее действие и не вступают с ним в сополимеризацию.

Экспериментальная часть

Исходные гликоли, двухосновные кислоты (ангидриды), а также пропаргиловый спирт использовали после соответствующей очистки.

ИК спектры олигомеров снимали на спектрометре UR-10 в чистом виде, а для отвержденных образцов в виде таблеток с КВг. Молекулярные массы олигомеров определяли с помощью эбулиографа ЭП-68; растворитель—ацетон.

Спектры ЭПР полимеров снимали на спектрометре E-2 «Varian», эталоном служил дифенилпикрилгидразил.

Синтез олигоэфирпропаргиловых эфиров. В колбе, снабженной механической мешалкой и водоотделителем, умеренно кипятили смесь 0,05 моля соответствующего гликоля, 0,1 моля адипиновой кислоты или ангидридов фталевой или малеиновой кислот, 0,11 моля пропаргилового спирта, 0,4 мл конц. серной кислоты (в случае этиленгликоля применяли 4 вес. % *p*-толуолсульфонокислоты) в 25 мл сухого бензола до прекращения выделения воды (5—8 час.). По завершении процесса содержимое колбы нейтрализовали содой, промыли безводным сульфатом маг-

Таблица

Олигоэфирпропаргильные эфиры $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{OCORCOOR}'\text{OCORCOOCH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$

R	R'	Название	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Молек. масса		Найдено, %		Вычислено, %	
						най- дено	вычис- лено	C	H	C	H
	$-(\text{CH}_2)_4-$	α,ω -дипропаргил(бис-1,4-бутиленгликоль)фталат	43	1,3590	0,7940	435	462	68,23	5,20	67,53	4,79
$(\text{CH}_2)_4$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	α,ω -дипропаргил(бис-этиленгликоль)адипинат	81	1,4723	1,1401	407	394	60,71	6,65	60,70	6,60
	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	α,ω -дипропаргил(бис-диэтиленгликоль)фталат	80	—	—	483	478	65,61	4,65	65,48	4,64
$-\text{CH}=\text{CH}-$	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	α,ω -дипропаргил(бис-диэтиленгликоль)малеат	80	1,4980	1,1330	358	378	57,48	4,70	57,18	4,79

ния. Олигомеры выделяли отгонкой бензола в вакууме (12 тор) при постепенном повышении температуры до 90°.

Термическую и каталитическую полимеризацию, а также радикальную сополимеризацию полученных олигоэфиров проводили в блоке в стеклянных ампулах в атмосфере разряженного азота.

ԵՌԱԿԻ ԿԱՊԵՐՈՎ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿ ՕԼԻԳՈՄԵՐՆԵՐ

II. ՕԼԻԳՈՒՍԹԵՐՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ԲԵՐԼԻՆ,
Լ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Կոնդենսացիոն տելոմերիզացիայի մեթոդով սինթեզված է օլիգոէսթերների շարք պրոպարգիլ սպիրտի ներկայությամբ, որպես տելոգեն: Ուսումնասիրված են նրանց ֆիզիկո-քիմիական մի քանի հատկությունները:

REACTIVE OLIGOMERS WITH TRIPLE BONDS

II. SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES OF OLIGOESTERPROPARGYLIC ESTERS

S. G. GRIGORIAN, A. M. ARZUMANIAN, A. A. BERLIN, L. A. HAKOPIAN
and S. G. MATSOYAN

Several oligoesters have been synthesised by a method of condensing telomerization in the presence of propargyl alcohol as the telogen and some of their properties have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Т. В. Королев, Полиэфиракрилаты, Изд. «Наука», М., 1967.
2. С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, А. А. Берлин, Л. А. Акоюн, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 32, 906, (1979).